

**WEST**☐ **Generate Collection****Print**

JP 63-66219

L14: Entry 40 of 54

File: DWPI

Mar 24, 1988

DERWENT-ACC-NO: 1988-122664

DERWENT-WEEK: 198818

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Curable electrical sealing resin compsns. - comprising epoxy cpds., resins obtd. from cyanate(s) and (C)aromatic sulphone cpds.

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

TORAY IND INC

CODE

TORA

PRIORITY-DATA: 1986JP-0209601 (September 8, 1986)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

JP 63066219 A

March 24, 1988

004

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DATE

APPL-NO

DESCRIPTOR

JP 63066219A

September 8, 1986

1986JP-0209601

INT-CL (IPC): C08G 59/18; C08L 63/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 63066219A

BASIC-ABSTRACT:

Compsn. comprises (a) polyepoxy cpds. having at least 2 epoxy gps., (b) resins obtd. from cyanates and (c) cpds. having formula (I): m and n are integers; R is -H or -CH<sub>3</sub>.

The resin (b) includes (1) polycyanates, (2) their prepolymer, a mixt. of (i) cpd. (1) or (2) and (ii) (3) polymaleimides or a mixt. of (i) cpd. (1) or (2) and (ii) (3) prepolymer of cpd. (3). The cyanate has the formula; R-(O-C=N)<sub>p</sub> (p is 2 or more than 2; R is aromatic). The cpd. includes benzene dicyanate, naphthalene tricyanate, bis(cyanatophenyl)methane or bis(cyanatophenyl)sulphone. (a)/(b) is 9/1-2/8, and (a)/(c) is 100/1-100/40 by wt.. The compsn. contains fibres, e.g., carbon fibres, glass fibres or aramide fibres.

USE/ADVANTAGE - Compsns. having improved toughness, and resistance to heat and water are obtd.. Compsns. are used for sealing electrical appts., e.g., semiconductors, or as prepreg materials for fibre reinforced plastics.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: CURE ELECTRIC SEAL RESIN COMPOSITION COMPRISE EPOXY COMPOUND RESIN OBTAIN  
CYANATE AROMATIC SULPHONE COMPOUND

DERWENT-CLASS: A21 A32 A85 L03

CPI-CODES: A05-A01B1; A05-A01E2; A05-J02; A07-A03; A07-A03B; A08-D04; A12-E04; A12-E07C; A12-S08C;

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-66219

⑤Int.Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ④公開 昭和63年(1988)3月24日  
 C 08 G 59/18 NJY A-6561-4J  
 59/62 NKA B-6561-4J  
 // C 08 L 63/00 NJK C-6561-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

④発明の名称 硬化性樹脂組成物

②特 願 昭61-209601

②出 願 昭61(1986)9月8日

⑦発 明 者 窪 寺 一 直 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑦発 明 者 中 江 武 次 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑦発 明 者 蓮 見 茂 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

①出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

硬化性樹脂組成物

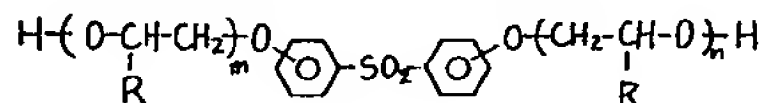
## 2. 特許請求の範囲

1 少なくとも下記の成分を含有して成る硬化性樹脂組成物

A: 一分子中に少なくとも二個以上のエポキシ基を持つポリエポキシ化合物

B: シアン酸エステル系樹脂

C: 下記一般式で示されるところの特定化学構造を有するスルホン系化合物



n, m: 1以上の整数

R: HあるいはCH<sub>3</sub>

2 B成分のシアン酸エステル系樹脂が

(a) 一分子中にシアナト基を二個以上含有する多官能シアン酸エステル類あるいはそのプレポリマーとの混合物、  
 又はその(a)と分子中にマレイミド基を

二個以上含有する多官能性マレイミド類、  
 およびそのプレポリマーとの混合物

から成る特許請求の範囲第一項記載の硬化性樹脂組成物

## 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は新規な硬化性樹脂組成物に関するものである。本発明により得られる樹脂硬化物は耐熱、耐水性に優れ、特に繊維強化プラスチック(以下FRPと略す)のプリプレグ用マトリックス樹脂あるいはIC封止剤として好適なものである。

[従来の技術]

硬化性樹脂の中でもエポキシ樹脂はその優れた機械的特性を生かし各種産業分野に広く使用されている。特に炭素繊維、ガラス繊維およびアラミド繊維などの強化繊維とマトリックス樹脂からなる先進複合材料やIC封止剤にはエポキシ樹脂が多く使われている。しかしこの複合材料やIC封止剤に使用されているエポキシ樹脂にはまだ不満足な点があり用途や使用方法に制限があった。そ

の中の一つに耐熱、耐水性がある。耐熱、耐水性を改善するために従来からエポキシ樹脂以外の様々な硬化性樹脂がマトリックス樹脂や封止剤として使用されてきた。中でもシアン酸エステル系樹脂の硬化物は耐熱、耐水性に優れた硬化物を与えることが知られていた。しかしこれらの硬化物はもろく靱性にかけためこれをマトリックス樹脂として使用した先進複合材料は耐衝撃性に欠けしかも強化繊維の強度を十分に発現できないという欠点があり、封止剤として使用した場合はクラックが入りやすいという欠点があった。

これらの硬化物の靱性を改良するためにはエポキシ樹脂を添加する方法が知られている。この場合エポキシ樹脂の添加量が多い程、靱性は高くなるがガラス転移温度( $T_g$ )が低下してくるため新たにエポキシ樹脂の硬化剤を添加する必要がある。使用する硬化剤は耐熱性を考えた場合芳香族アミンを使用するのが一般的である。

これらの樹脂組成物は例えば特開昭60-250026号公報に示される通り公知のものである。

- 3 -

繊維の強度を十分に発現でき、封止剤として使用した場合はクラックが入りにくい硬化性樹脂組成物を提供することにある。

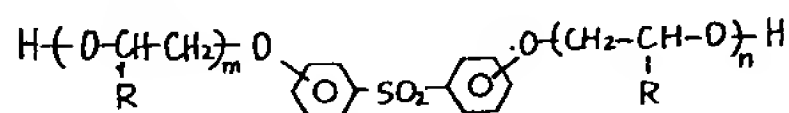
〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは鋭意検討の結果、ある特定化学構造を有するスルホン系化合物をシアン酸エステル系樹脂に加えることによって、大幅に靱性が改良された硬化性樹脂組成物を提供することが可能であることを見出し本発明に至った。

すなわち上記目的を達成するため本発明は下記の構成からなる。

1 少なくとも下記の成分を含有して成る硬化性樹脂組成物

- A: 一分子中に少なくとも二個以上のエポキシ基を持つポリエポキシ化合物  
 B: シアン酸エステル系樹脂  
 C: 下記一般式で示されるところの特定化学構造を有するスルホン系化合物



- 5 -

しかしこれらの成分を混合した組成物を作製した場合多官能性シアン酸エステル類と芳香族アミンとの反応性が高く可使時間が短いという欠点がありブリアレグ用マトリックス樹脂や封止剤として使用するのが困難であった。

又他の方法による靱性の改良もいろいろ検討されている。例えばシアン酸エステル系樹脂組成物にメタ(アクリロイル)基を導入した変性ブタジエン系樹脂を配合するもの(特開昭57-153045号公報)、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体を添加するもの(特開昭57-153046号公報)、あるいはこれらにさらにエポキシ樹脂を加えたもの(特開昭56-157424、56-157425号公報)などが知られている。しかしこれらの方法はいずれも耐熱、耐水性の低下が避けられない問題であった。

〔本発明が解決しようとする問題点〕

本発明の目的はシアン酸エステル系樹脂の靱性を改良し、それをマトリックス樹脂として使用した先進複合材料は耐衝撃性が向上し、しかも強化

- 4 -

$n, m$ : 1以上の整数

$R$ : H又はCH<sub>3</sub>

本発明のA成分に使用されるポリエポキシ化合物は何の制限もなくたいのものが使用可能である。特に例示するならば、エピコート828、エピコート1001(油化シェルエポキシ社製)DER-331(ダウ・ケミカル日本社製)のごとき液状あるいは固形のビスフェノールA型エポキシ樹脂、ELM434、ELM120(住友化学社製)、VH-434(東都化成社製)、MY-720(チバ・ガイギー社製)のごときグリシジルアミン型エポキシ樹脂、エピクロン830(大日本インキ化学工業社製)のごときフェノールF型エポキシ樹脂、エピコート152、エピコート154(油化シェルエポキシ社製)のごときフェノールノボラック型エポキシ樹脂、エピクロン152(大日本インキ化学工業社製)のごときブロム化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ESCIN-220(住友化学社製)のごときクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、その他ビスフェノ

- 6 -

ールS型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂などが挙げられる。

これらのポリエポキシ化合物は単独でもあるいは数種類の混合物で使用しても一向に差し支えない。

またB成分における多官能性シアン酸エステル類とは二個以上のシアン酸エステル基を有する化合物であり、好適なシアン酸エステル類は下記一般式(1)で表される化合物である。



(式中mは2以上、6以下の整数であり、Rは芳香族性の有機基であり、上記シアン酸エステル基は該有機基Rの芳香環に結合しているもの)

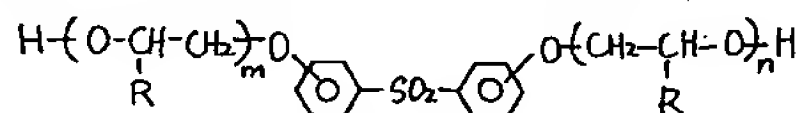
具体的にはジシアナートベンゼン、トリシアナートベンゼン、ジシアナートナフタレン、トリシアナートナフタレン、ジシアナートビフェニル、ビス(シアナートフェニル)メタン、ビス(シアナートフェニル)プロパン、ビス(シアナートフェニル)エーテル、ビス(シアナートフェニル)スルホン、およびノボラックとハロゲン化シアン

- 7 -

いても良い。好適なアミン類としては、フェニレンジアミン、キシリレンジアミン、シクロヘキサレンジアミン、ジアミノジフェニル、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルスルホン等が挙げられる。またマレイミドとこれらのアミンとの縮合反応物も使用される。

A成分とB成分の混合比については使用する化合物の種類によって異なるが、大体A:Bが9:1から2:8の範囲である。

C成分の特定化学構造を有するスルホン系化合物は下記一般式に示されるものであるが、



n, m: 1以上の整数

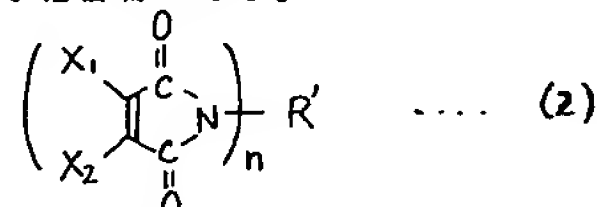
R: H又はCH<sub>3</sub>

これは構造式(3)で示されるビス(ヒドロキシフェニル)スルホンにエチレンオキサイド、あるいはプロピレンオキサイドを付加させることにより製造することができる。

- 9 -

との反応により得られるシアン酸エステルなどが挙げられる。またこれら多官能性シアン酸エステルをルイス酸、炭酸ナトリウムあるいは塩化リチウムなどの塩類等の触媒の存在下に重合させて得られるプレポリマーとしても用いる事ができる。

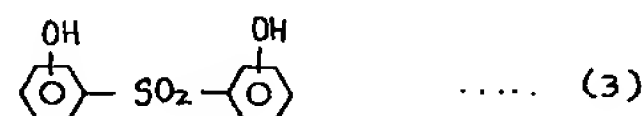
また、多官能性マレイミド類とは下記一般式(2)で表される化合物である。



(式中、Rは2個以上6個以下の芳香族あるいは脂肪族性有機基であり、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>は水素、ハロゲン、またはアルキル基であり、nは2以上6以下の整数である。)

上式で表されるマレイミド類は無水マレイン酸類とアミノ基を2~6個有するポリアミン類と反応させてマレイミド酸を調整し、次いで脱水反応により得られる。用いるポリアミンは耐熱性の点で芳香族ポリアミンが好ましいが、樹脂に可撓性や柔軟性を付与したい場合には脂肪族アミンを用

- 8 -



C成分の添加量はA成分のポリエポキシ化合物100重量部に対して1~40部であり添加量がこれ以下では効果が少なく、これ以上だと耐熱性が悪化してしまう。

本発明の硬化性樹脂組成物は特にFRPのプリプレグ用マトリックス樹脂として使用した場合、タック・ドレープ性に優れかつ成形性が良好なプリプレグを取得することができる。しかもこのプリプレグの硬化物は靱性が高い成形物を与える。強化繊維としては炭素繊維、ガラス繊維およびアラミド繊維、ポロン繊維、あるいはこれらのハイブリッドが使用できる。またその形状も一定方向に配列されたテープ、シート状物、マット状物、織物などどのようなものでも使用できる。

またIC封止剤として使用した場合は可撓性に優れクラックが入りにくく耐熱、耐水性に優れた硬化物になる。

- 10 -

更に本発明の樹脂組成物には特性を損わない範囲で充填材、硬化促進剤、希釈剤など各種添加剤も使用することができる。

#### 〔作用〕

本発明はある特定化学構造を有するスルホン系化合物をシアン酸エステル系樹脂を加えることによって、大幅に靱性が改良されることを見出し靱性にすぐれ、さらに耐熱、耐水性に優れた硬化物を与える硬化性樹脂組成物を提供することが可能になったのである。

#### 〔実施例〕

以下の実施例によって本発明を更に詳細に説明する。実施例中の各成分の量は重量部を表し、エポキシ樹脂の内容は以下の通りである。

エポキシ樹脂A：テトラグリシジルアミノジフェニルメタン、ELM434（住友化学社製）

エポキシ樹脂B：ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エピコート828（油化シェルエポキシ社製）

BTレジン：2、2'-ビス（4-シアナトフ

- 11 -

間で硬化させ硬化物を得た。

この硬化物のガラス転移温度（T<sub>g</sub>）を示差走査熱量計で測定したところ205℃であり耐熱性の高い硬化物であった。

#### 比較例1

実施例1の中でスルホン系化合物を加える工程を除いた以外はすべて実施例1と同様にして樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を注型し180℃で2時間硬化させ硬化物を得た。

この硬化物のガラス転移温度（T<sub>g</sub>）を示差走査熱量計で測定したところ212℃であり実施例1と同様に耐熱性の高い硬化物であった。

#### 比較例2

実施例2の中でスルホン系化合物を加える工程を除いた以外はすべて実施例1と同様にして樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を注型し180℃で2時間で硬化させ硬化物を得た。

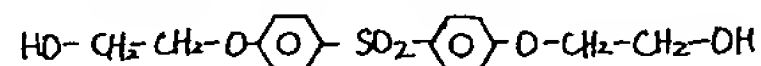
この硬化物のガラス転移温度（T<sub>g</sub>）を示差走査熱量計で測定したところ201℃であり実施例2と同様に耐熱性の高い硬化物であった。

- 13 -

エニル）プロパンとビス（4-マレイミドフェニル）メタンの予備反応物で前者と後者の組成比が9：1の樹脂組成物、BT-2160（三菱瓦斯化学社製）

#### 実施例1

エポキシ樹脂A100重量部に対し下記化学構造を有するスルホン系化合物（日華化学社製SEO-2）10部を加え130℃で加熱溶解させた。その後80℃に冷却しBTレジン200部を加え樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を注型し180℃で2時間硬化させ硬化物を得た。



この硬化物のガラス転移温度（T<sub>g</sub>）を示差走査熱量計で測定したところ210℃であり耐熱性の高い硬化物であった。

#### 実施例2

エポキシ樹脂Aの代わりにエポキシ樹脂Bを用いる以外はすべて実施例1と同様にして樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を注型し180℃で2時

- 12 -

#### 実施例3

実施例1で得られた注型樹脂板を切出して引張り物性を測定したところ、破断伸度は5.5%であった。同様にして実施例2で得られた注型樹脂板を切出して引張り物性を測定したところ、破断伸度は6.5%であった。

#### 比較例3

比較例1で得られた注型樹脂板を切出して引張り物性を測定したところ、破断伸度は2.3%であった。同様にして比較例2で得られた注型樹脂板を切出して引張り物性を測定したところ、破断伸度は3.1%であり実施例3に比較してかなり可撓性に欠けたものであった。

特許出願人 東レ株式会社

- 14 -